

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年10月31日 (31.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/085812 A1

(51) 国際特許分類7:

C04B 35/596, 35/628

(72) 発明者; および

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/03864

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉村 雅司
(YOSHIMURA,Masashi) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県
伊丹市昆陽北一丁目 1番1号 住友電気工業株式会社
伊丹製作所内 Hyogo (JP).

(22) 国際出願日:

2002年4月18日 (18.04.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI,Masami et al.); 〒
107-0052 東京都 港区赤坂4丁目 13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(81) 指定国(国内): CN, US.

(30) 優先権データ:

特願2001-121905 2001年4月20日 (20.04.2001) JP
特願2001-222812 2001年7月24日 (24.07.2001) JP
特願2001-222813 2001年7月24日 (24.07.2001) JP
特願2001-222814 2001年7月24日 (24.07.2001) JP

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

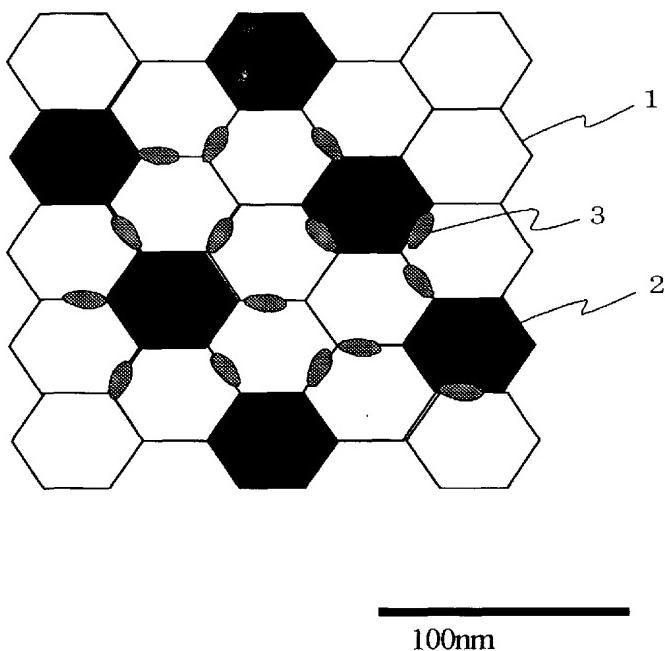
添付公開書類:
— 國際調査報告書

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5番33号 Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: SILICON NITRIDE BASED COMPOSITE SINTERED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 窒化ケイ素系複合焼結体及びその製造方法



(57) Abstract: A silicon nitride based composite sintered product which comprises silicon nitride, a titanium based compound and boron nitride, or comprises silicon nitride, a titanium based nitride and/or a titanium based carbide, silicon carbide and graphite and/or carbon, and which exhibits a coefficient of friction under a non-lubrication condition of not more than 0.3 or not more than 0.2, respectively, and has an average particle size of 100 nm or less; and a silicon nitride based composite powder for use as the material of the sintered product, which comprises respective primary particles of silicon nitride, titanium nitride, titanium boride and boron nitride having an average particle size of not more than 20 μ m, or respective primary particles of silicon nitride, a titanium based compound and graphite and/or carbon having an average particle size of not more than 30 μ m, and phases including amorphous phases covering above respective primary particles; and a method for preparing the silicon nitride based composite powder which comprises admixing and pulverizing a raw material powder under an acceleration of 10 to 300 G, at room temperature to 250 °C, in a nitrogen atmosphere. The silicon nitride based composite sintered product exhibits excellent mechanical properties at a region of room temperature to a middle or low temperature, has a low coefficient of friction, and is excellent in wear resistance.

[続葉有]

WO 02/085812 A1

room temperature to a middle or low temperature, has a low coefficient of friction, and is excellent in wear resistance.



(57) 要約:

本発明は、室温から中低温域で優れた機械的特性を有すると共に、低い摩擦係数を有し、耐摩耗性に優れた窒化ケイ素系焼結体、その原料粉末の製造方法及びその焼結体の製造方法を提供する。

本発明の焼結体は、窒化ケイ素、チタン系化合物及び窒化ホウ素、もしくは、窒化ケイ素、チタン系窒化物及び／又はチタン系炭化物、炭化ケイ素並びにグラファイト及び／又はカーボンの組成からなり、平均粒径が 100 nm 以下で無潤滑下での摩擦係数が 0.3 以下又は 0.2 以下である。その焼結体の原料となる窒化ケイ素系複合粉末は、原料粉末を窒素雰囲気中、室温～250°C、10～300G の加速度で混合粉碎することにより製造され、平均粒径が 20 nm 以下又は 30 nm 以下の、ホウ素又は炭素を含む、窒化ケイ素及びチタン系化合物それぞれの一次粒子と、この一次粒子の表面を覆うアモルファス相を含む相とからなる。

明細書

窒化ケイ素系複合焼結体及びその製造方法

技術分野

5 本発明は、各種機械部材や切削工具、摺動部材等に使用される高耐摩耗・低摩擦の構造用セラミック材料として、室温から中低温域で優れた機械的特性並びに低い摩擦係数を有する窒化ケイ素系焼結体、その焼結体の製造方法、その焼結体の原料複合粉末及びその原料複合粉末の製造方法に関する。

10 背景技術

窒化ケイ素 (Si_3N_4) は強度、韌性、耐食性、耐酸化性、耐熱衝撃性において優れた材料であるために、切削工具やガスタービン、軸受等に幅広く使用されている。さらに最近では、エンジン部品などの構造材料にも使用する研究が進められ、耐摩耗性、硬度など要求される性能レベルが苛酷になりつつある。

15 例えば、高い耐摩耗性が要求されている特定の自動車部品や塑性加工用の工具に窒化ケイ素系複合材料を用いる場合には、超硬合金 (WC からなる硬質粒子と Co 等の結合相とからなるサーメット材料) やハイスのような従来の材料に比べ顕著に高い耐摩耗性が要求されている。

しかしながら、窒化ケイ素系の複合材料は、これらの材料に比べ高価であるとともに、摩耗特性は、その価格レベルに見合うだけの満足したレベルにはないのが現状である。

なお、「窒化ケイ素系」とは、主結晶相として窒化ケイ素 (Si_3N_4) 及び / 又はサイアロンを含むセラミックスを指す。また「窒化ケイ素系の複合材料」とは、窒化ケイ素系セラミックスを主結晶とするマトリックス中に、それとは異なった成分を分散複合化させた材料をいう。

このような窒化ケイ素系材料においては、その特性をより一層向上させるために様々な研究が行われている。例えば、特開平 11-139882 号公報並びに特開平 11-139874 号公報には、窒化ケイ素粉末と金属チタン粉末とを窒素雰囲気中にて高加速度で混合することにより、微細な窒化ケイ素粒子と窒化チ

タン粒子とからなる複合粉末が得られ、この複合粉末を用いることにより、窒化チタン粒子が窒化ケイ素の粒成長を抑制し、微細な結晶構造で高強度の窒化ケイ素焼結体を製造できることが報告されている。

しかしながら、前述の窒化ケイ素焼結体は高強度を示すものの、機械構造用材
5 料としての摩擦に関する特性、特に現在の省エネルギー化の傾向に関して最も期待
されている無潤滑下での摩擦を低下させることについては未だ研究されていなか
った。

一方、低摩擦係数を有するセラミック材料を作製するために一般的に行われる
手法としては、窒化ホウ素、硫化モリブデン、グラファイト等の固体潤滑材を材
10 料中に分散させる手法がよく知られている。しかし、これら固体潤滑材の第2相
はサブミクロン程度の大きさでしか分散させることができず、そのため摩擦係数
の低下には限界があった。

また、特開平11-43372号公報には遊離炭素を0.5～50重量%未満
含み、窒化ケイ素系結晶粒の平均短軸径が0.5μm以下で、無潤滑下条件での
15 摩擦係数が0.2以下を有する窒化ケイ素系セラミックスが提案されている。し
かし、窒化ケイ素と遊離炭素の組み合せは比摩耗量が $10^{-7} \text{ mm}^2/\text{N}$ と低く、
摩耗量については未だ課題が残っている。

発明の開示

20 本発明は、このような従来の事情に鑑み、室温から中低温域で優れた機械的特
性を有すると共に、低い摩擦係数を有し耐摩耗性に優れた窒化ケイ素系焼結体、
その製造方法、その焼結体を製造するに適した複合粉末及びその複合粉末の製造
方法を提供することを目的とする。

25 1 ホウ素を含む窒化ケイ素系複合粉末

本発明の第一の態様では、平均粒径が20nm以下の、窒化ケイ素、窒化チタ
ン、ホウ化チタン及び窒化ホウ素それぞれの一次粒子と、該一次粒子の表面を覆
う少なくともアモルファス相を含む相とからなる二次複合粒子粉末であり、上記
二次複合粒子の平均粒径が0.3μm以上である窒化ケイ素系複合粉末が提供さ

れる。この複合粉末は窒化ケイ素系複合焼結体の原料として用いることができる。

ホウ素を含む本発明の窒化ケイ素系複合粉末においては、平均粒径20nm以下の微細な窒化ケイ素(Si_3N_4)粒子と、分散粒子として窒化チタン(TiN)、窒化ホウ素(BN)、ホウ化チタン(TiB_2)の微細な各粒子が分散されているために、焼結中における Si_3N_4 の粒成長並びにその分散粒子自身の粒成長を抑制することができる。しかも、この窒化ケイ素系複合粉末には窒化ホウ素が極めて微細かつ均一に分散しているため、摩擦係数が低く、耐摩耗性に優れた窒化ケイ素系焼結体を得ることができる。

また、平均粒径20nm以下の微細な窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素、ホウ化チタンの各粒子は、互いに凝集して複合粉末を形成しているほか、その表面が主にケイ素及び／又はチタンのアモルファス金属で覆われているために、通常の非酸化物系のナノ粉末よりも表面酸化が抑制され、簡便に取り扱うことができる。また、その凝集体である複合粉末の平均粒径は0.3～1.0μm程度であるため、従来の市販粉末と同様に取り扱うことができる。

この二次複合粒子の内部構造は、粒径が数～数十nm程度の Si_3N_4 とチタン系化合物が均一に分散した構造をもっている。実際に、EDXと電子線回折の結果から、このナノメーターサイズの Si_3N_4 とチタン系化合物は主にアモルファスのチタンで包まれたナノ複合構造を形成していることが判った。

後述するように、本発明の窒化ケイ素複合粉末を得る際には高加速度で混合する。このとき、金属チタンが特定のメカノケミカル反応を起こして窒化ホウ素と窒化ケイ素を微細化していくものと考えられる。

かかる本発明の窒化ケイ素系複合粉末を用いて製造される窒化ケイ素系複合焼結体は、 Si_3N_4 、 TiN 、 TiB_2 及びBNが微細な粒径で制御された結晶構造を持っており、室温から中低温域で高強度であると同時に、窒化ホウ素が極めて微細かつ均一に分散しているため、摩擦係数が低く、優れた高耐摩耗性を備えている。

また、焼結体を製造する際には、焼結用粉末に焼結助剤を添加することが行われており、この焼結助剤は焼結用粉末中に均一に分散されていることが望ま

しい。そのため、本発明においても、結助剤を焼結体用の原料粉末中に均一に分散させるために、焼結体の製造段階で窒化ケイ素系複合粉末の原料粉末と共に焼結助剤を添加することが好ましい。後述する実施例では、窒化ケイ素系複合粉末を製造するに際して、焼結助剤を複合粉末の原料に添加した例を示すが、焼結助剤を複合粉末の製造段階では添加せず、焼結用粉末に添加する場合も本発明は包含する。

2 炭素を含む窒化ケイ素系複合粉末

本発明の第2の態様として、平均粒径が30 nm以下の、窒化ケイ素、チタン系化合物並びにグラファイト及び／又はカーボンそれぞれの一次粒子と、該一次粒子の表面を覆うアモルファス相を含む相とからなる二次複合粒子粉末である、窒化ケイ素系複合粉末が提供される。この場合、アモルファス相を含む相はチタン、ケイ素及び一部が炭素である。また、ここでいうチタン系化合物は、窒化チタン、炭窒化チタン、炭化チタンのうち少なくとも1種である。

本発明の窒化ケイ素系複合粉末においては、一次粒子の平均粒径がいずれも30 nm以下の窒化ケイ素、チタン系化合物、並びに、グラファイト及び／又はカーボンは、互いに凝集して複合粉末を形成しているほか、その表面がチタン及び／又はケイ素のアモルファス金属さらには一部アモルファスのカーボンで覆われている。のために、通常の非酸化物系のナノ粉末よりも表面酸化が抑制され、簡便に取扱うことができる。また、この凝集体である二次複合粒子粉末の平均粒径は0.3～1.0 μm程度であるため、従来の市販粉末と同様に取扱うことができる。

本発明の複合粉末を製造する際には高加速度で混合することにより、金属チタン及びグラファイトは特定のメカノケミカル反応を起こして、窒化ケイ素を微細化していくものと考えられる。また、一部には炭窒化チタンも生成する。

このような窒化ケイ素系複合粉末を用いて製造される窒化ケイ素系複合焼結体は、 Si_3N_4 、チタン系化合物、 SiC 、Cが微細な粒径で制御された結晶構造をもっており、摩擦係数が低く、優れた高耐摩耗性を備えている。

また、焼結体を製造するに際しては、焼結用粉末に焼結助剤を添加することが行われており、この焼結助剤は焼結用粉末中に均一に分散されていることが望ましい。そのため、本発明においても、結助剤を焼結体用の原料粉末中に均一に分散させるために、焼結体の製造段階で窒化ケイ素系複合粉末の原料粉末と共に焼
5 結助剤を添加することが好ましい。後述する実施例では、窒化ケイ素系複合粉末を製造するに際して、焼結助剤を複合粉末の原料に添加した例を示すが、焼結助剤を複合粉末の製造段階では添加せず、焼結用粉末に添加する場合も本発明は包含する。

10 3 ホウ素を含む窒化ケイ素系複合焼結体

本発明の第3の態様によれば、窒化ケイ素、チタン系化合物及び窒化ホウ素の組成からなり、平均粒径が100 nm以下であり、無潤滑中の摩擦係数が0.3以下である窒化ケイ素系複合焼結体が提供される。

ここでいうチタン系化合物とは主に、窒化チタン、ホウ化チタンである。また
15 、平均粒径は、100 nm以下であることが必要である。100 nmを超えると摩擦時に粒子脱落や凝着が激しくなり、摩擦係数が低下する。材料の焼結条件（密度）にもよるが、好ましくは50 nm以下である。

図1は本発明のホウ素を含む窒化ケイ素系複合焼結体の透過型電子顕微鏡（TEM）による観察像を模式的に表した図である。すなわち、後述する製造方法で得られる焼結体であり、組織は平均粒径が100 nm以下の均一な粒径からなるナノ構造を持つ組織である。加えて、X線分析及びEDX分析の結果から、金属チタンは窒化チタンとホウ化チタンに変化しており、窒化チタン粒子がSi₃N₄の粒成長を抑制して組織を微細化するとともに、ホウ化チタンは柱状または板状になって粒界及び／又は窒化チタン粒内に分散し、BNは窒化ケイ素1、チタン系化合物2の3重点及び粒界に分散していることが分かった。これは、図1のTEM写真中の3の部分である。

本発明の焼結体において、ホウ化チタンの一部は短軸径20 nm以下、アスペクト比3以上の柱状又は板状のものがよい。このような柱状粒子を形成することにより、複合焼結体の機械的特性を向上させることが可能である。

このような特殊なナノ構造によって、本発明の焼結体は強度 500 MPa 以上、破壊靱性 $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上の機械的特性の優れた窒化ケイ素系複合焼結体となる。また、 Si_3N_4 に対する摩擦係数は 0.3 以下、比摩耗量は $2.0 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{N}$ と低い摩擦係数を有し、耐摩耗性にも優れたものである。

5

4 炭素を含む窒化ケイ素系複合焼結体

本発明の第 4 の態様では、窒化ケイ素、チタン系窒化物及び／又はチタン系炭化物、炭化ケイ素並びにグラファイト及び／又はカーボンの組成からなり、平均粒径が 100 nm 以下であり、無潤滑中での摩擦係数が 0.2 以下である窒化ケイ素系複合焼結体が提供される。

本発明の焼結体を得るための原料粉末としては、窒化ケイ素、チタンの窒化物及び／又は炭化物並びにグラファイト粉末又はカーボン粉末を混合粉碎して形成した平均粒径 30 nm 以下の一次粒子からなる二次複合粒子の粉末を用いる。この二次複合粒子を放電プラズマ焼結等によって窒素雰囲気下で 1200 ~ 1600 °C で焼結する。

本発明の窒化ケイ素複合焼結体においては、その組織は平均粒径が 100 nm 以下、さらに好ましくは 50 nm 以下の均一な粒径からなるナノ構造を持つ組織である。本発明の焼結体が目的とする材料特性を発現するにはそのような平均粒径が必要である。金属チタンは焼結中に全て窒化チタンと炭化チタンあるいは炭窒化チタンに変化しており、 TiN 粒子が窒化ケイ素 (Si_3N_4) の粒成長を抑制して組織を微細化するとともに、炭素は窒化ケイ素 (Si_3N_4)、窒化チタン (TiN) 及び炭化チタン (TiC) あるいは炭窒化チタン (TiCN) の重なる点及び粒界に分散している。また一部の炭素は炭化ケイ素となる場合もある。

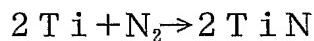
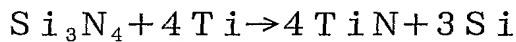
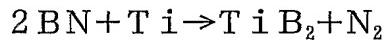
上記のような特殊なナノ構造によって、本発明の焼結体は摩耗特性の優れた窒化ケイ素系複合焼結体となる。また、本発明の焼結体は、共摺りだけでなく、鋼等の金属に対して用いたときも優れており、摩擦係数は 0.2 以下、比摩耗量は $1.0 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{N}$ 以下と低い摩擦係数を有し、耐摩耗性にも優れたものである。この低摩耗の理由としては、固体潤滑剤である炭素が微細に分散したこ

と及び鋼と凝着しにくいチタン系化合物がナノサイズで分散したことによると考えられる。

5 ホウ素を含む窒化ケイ素系複合粉末の製造方法

5 本発明の第5の態様によれば、窒化ケイ素粉末、窒化ホウ素粉末及び金属チタン粉末を、窒素雰囲気中において、室温～250°Cの温度、10～300Gの加速度で混合粉碎する窒化ケイ素系複合粉末の製造方法が提供される。

10～300Gの高加速度での混合により、金属チタンが下記化学式のメカノケミカル反応を主に起こして窒化ホウ素と窒化ケイ素を微細化してそれぞれ20nm以下の平均一次粒径を有する粒子となるものと考えられる。



また、窒化ホウ素粉末の添加量については、特に制限はないものの、十分な低摩擦特性を得るためにには2重量%以上の窒化ホウ素が必要であり、一方で材料の優れた機械的特性を維持するためには、40重量%以下が適当であることから、2～40重量%の範囲が好ましい。

金属チタン粉末の添加量は、特に制限はないが5～60重量%の範囲が好ましい。5重量%未満の場合には反応するチタンの量が少な過ぎるために、窒化ホウ素及び窒化ケイ素を微細化することができない。また、添加量が60重量%を超えると、反応するチタンの量が多くなり、焼結体の色ムラ等が発生するために好ましくない。

本発明における原料粉末としては、いずれも市販のものでよい。 Si_3N_4 粉末の結晶型は、 α 型、 β 型のいずれでもよい。

25 また、加速度を10～300Gに限定する理由は、10G未満では均一な粉末の微細化が起こり難く、最終的な焼結体の結晶粒径が不均一になってしまうためである。一方、混合時の加速度が300Gを超えると、粉碎機におけるポットやボールが摩耗することにより不純物が混入されるようになるためである。混合手段としては、粉碎を伴うボールミルやアトライターを用いることが好ましい。

高加速度で混合する際の温度としては、室温～250°C、好ましくは50°C～200°Cである。この温度領域において上記各メカノケミカル反応が促進され、短時間で目的とする30nm以下の平均一次粒径の粉体を基礎とした複合粉末を得ることができる。混合時間については、0.5時間未満では反応に伴う微細化が進行せず、50時間を超えると不純物が混入するため、0.5～50時間とすることが望ましい。なお、混合の際の加速度、温度、混合時間は、その作製したい粉末の条件により適宜制御することが望ましい。

また、上記のようなメカノケミカル反応を起こすためには窒素雰囲気が必要であり、その窒素雰囲気の圧力は0.05～1.0MPaの範囲が好ましく、0.08～0.15MPaの範囲がさらに好ましい。窒素雰囲気の圧力が0.05MPa未満では制御が困難であり、また、1.0MPaを超えると耐圧容器等の特殊な容器が必要となるので好ましくない。

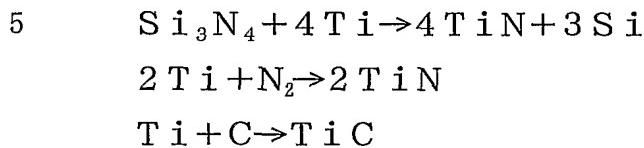
以上のように粉碎混合することによって、混合中に金属チタンからチタン系化合物へのメカノケミカル反応が起こり、混合時間が増加するに伴ないSi₃N₄の結晶径は微細化することが判った。そして、最終的には平均粒径が0.3μm以上の二次複合粒子が形成される。

かかる本発明の窒化ケイ素系複合粉末を用いて製造される窒化ケイ素系複合焼結体は、Si₃N₄、TiN、TiB₂及びBNが微細な粒径で制御された結晶構造を有している。そのため、室温から中低温域で高強度であると同時に、窒化ホウ素が極めて微細かつ均一に分散しているため、摩擦係数が低く、優れた高耐磨耗性を備えている。

6 炭素を含む窒化ケイ素系複合粉末の製造方法

本発明の第6の態様では、窒化ケイ素粉末、金属チタン粉末並びにグラファイト及び／又はカーボン粉末を、窒素雰囲気中において、室温～250°Cの温度、10～300Gの加速度で混合粉碎する窒化ケイ素系複合粉末の製造方法が提供される。グラファイト、カーボンは粉末としてではなく、フェノール樹脂等として添加しても有効である。

10～300Gの高加速度での混合により、金属チタンが主に下記化学式のメカノケミカル反応を起こして、窒化ケイ素、窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンを微細化してそれぞれ30nm以下の平均粒径を有する粒子となるものと考えられる。



この際に窒化チタンと炭化チタンは互いに固溶し、炭窒化チタンを形成することが多い。

10 また、グラファイト及び／又はカーボンの添加量は0.5～20重量%であることが好ましい。0.5重量%未満の場合には、焼結体とした時に充分な摩擦特性を得ることができない。その上、混合時に粉末が容器の壁面に付着するが、その付着量が多くなり、粉末の回収率が低下する。一方、グラファイト及び／又はカーボンの添加量が20重量%を超えると、焼結体とした時に緻密化されず、材料特性が悪化する。

15 金属チタン粉末の添加量は、特に制限はないが5～60重量%の範囲が好ましい。5重量%未満の場合には反応するチタンの量が少な過ぎるために、窒化ケイ素を微細化することができない。また、添加量が60重量%を超えると、反応するチタンの量が多くなり、焼結体の色ムラ等が発生するために好ましくない。

20 本発明における原料粉末としては、いずれも市販のものでよい。 Si_3N_4 粉末の結晶型は、 α 型、 β 型のいずれでもよい。

25 また、加速度を10～300Gに限定する理由は、10G未満では均一な粉末の微細化が起こり難く、最終的な焼結体の結晶粒径が不均一になってしまうためである。一方、混合時の加速度が300Gを超えると、粉碎機におけるポットやボールが摩耗することにより不純物が混入されるようになるためである。混合手段としては、粉碎を伴うボールミルやアトライターを用いることが好ましい。

高加速度で混合する際の温度としては、室温～250°C、好ましくは50°C～200°Cである。この温度領域において上記メカノケミカル反応が促進され、短時間で目的とする30nm以下の平均一次粒径の粉体を基礎とした複合粉末を得

ることができる。混合時間については、0.5時間未満では反応に伴う微細化が進行せず、50時間を超えると不純物が混入するため、0.5～50時間とすることが望ましい。なお、混合の際の加速度、温度、混合時間は、その作製したい粉末の条件により適宜制御することが望ましい。

- 5 また、上記のようなメカノケミカル反応を起こすためには窒素雰囲気が必要であり、その窒素雰囲気の圧力は0.05～1.0 MPaの範囲が好ましく、0.08～0.15 MPaの範囲がさらに好ましい。窒素雰囲気の圧力が0.05 MPa未満では制御が困難であり、また、1.0 MPaを超えると耐圧容器等の特殊な容器が必要となるので好ましくない。
- 10 以上のように粉碎混合することによって、混合中に金属チタンからチタン系化合物へのメカノケミカル反応が起こり、混合時間が増加するに伴ないSi₃N₄の結晶径は微細化することが判った。そして、最終的には粒子の表面を覆っているアモルファス相を含む相と共に平均粒径が0.3 μm以上の二次複合粒子が形成される。
- 15 上記のように製造した窒化ケイ素系複合粉末を用いて製造される窒化ケイ素系複合焼結体は、Si₃N₄、チタン系化合物、SiC、Cが微細な粒径で制御された結晶構造をもっており、摩擦係数が低く、優れた高耐摩耗性を備えている。

7 ホウ素を含む窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法

- 20 本発明の第7の態様では、窒化ケイ素粉末、焼結助剤粉末、金属チタン粉末及び窒化ホウ素粉末を、一次粒子の平均粒径が20 nm以下となるまで粉碎混合し、二次複合粒子を形成し、該二次複合粒子を成形して成形体とし、該成形体を1200～1600°C、窒素雰囲気下で焼結する窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法が提供される。
- 25 原料粉末としては、本発明の窒化ケイ素系複合粉末を製造することが好ましい。すなわち、窒化ケイ素、焼結助剤、金属チタン及び窒化ホウ素の各粉末を、圧力0.05～1.0 MPaの窒素雰囲気中において室温～250°Cの温度にて10～300 Gの加速度で混合する。これにより、各粉末は平均粒径20 nm以下

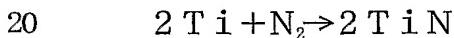
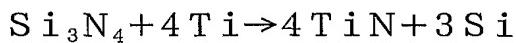
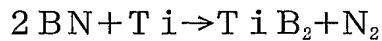
の一次粒子となり、その表面にアモルファス相を含む相を有し、アモルファス相を含む相と共に平均粒径が0.3 μm以上である二次複合粒子となる。

本発明の製造方法で用いる原料粉末は、いずれも市販のものでよい。Si₃N₄粉末の結晶型は、α型、β型のいずれでもよい。焼結助剤としてはY₂O₃、Al₂O₃等が用いられる。

窒化ホウ素粉末の添加量は、特に制限はないものの、十分な低摩擦特性を得るためにには2重量%以上の窒化ホウ素が必要であり、一方で材料の優れた機械的特性を維持するためには、40重量%以下が適当であることから、2~40重量%の範囲が好ましい。

金属チタン粉末の添加量は、特に制限はないが、5~60重量%の範囲が好ましい。5重量%未満の場合には反応するチタンの量が少な過ぎるために、窒化ホウ素及び窒化ケイ素を微細化することができない。また、添加量が60重量%を超えると、反応するチタンの量が多くなり、焼結体の色ムラ等が発生するために好ましくない。

10 10~300Gの高加速度での混合により、金属チタンが下記化学式のメカノケミカル反応を主に起こして窒化ホウ素と窒化ケイ素を微細化してそれぞれ20nm以下の平均一次粒径を有する粒子となるものと考えられる。



また、加速度を10~300Gに限定する理由は、10G未満では均一な粉末の微細化が起こり難く、最終的な焼結体の結晶粒径が不均一になってしまうためである。一方、混合時の加速度が300Gを超えると、粉碎機におけるポットやボールが摩耗することにより不純物が混入されるようになるためである。混合手段としては、粉碎を伴うボールミルやアトライターを用いることが好ましい。

高加速度で混合する際の温度としては、室温~250°C、好ましくは50°C~200°Cである。この温度領域において上記各メカノケミカル反応が促進され、短時間で目的とする30nm以下の平均一次粒径の粉体を基礎とした複合粉末を得ることができる。混合時間については、0.5時間未満では反応に伴う微細化

が進行せず、50時間を超えると不純物が混入するため、0.5～50時間とすることが望ましい。なお、混合の際の加速度、温度、混合時間は、その作製したい粉末の条件により適宜制御することが望ましい。

また、上記のようなメカノケミカル反応を起こすためには窒素雰囲気が必要で
5あり、その窒素雰囲気の圧力は0.05～1.0MPaの範囲が好ましく、0.08～0.15MPaの範囲がさらに好ましい。窒素雰囲気の圧力が0.05MPa未満では制御が困難であり、また、1.0MPaを超えると耐圧容器等の特殊な容器が必要となるので好ましくない。

以上のように粉碎混合することによって、混合中に金属チタンからチタン系化合物へのメカノケミカル反応が起こり、混合時間が増加するに伴ないSi₃N₄の結晶径は微細化することが判った。そして、最終的には平均粒径が0.3μm以上の二次複合粒子が形成される。

この二次複合粒子の内部構造は、粒径が数～数十nm程度のSi₃N₄とチタン系化合物が均一に分散した構造をもっている。実際に、EDXと電子線回折の結果から、このナノメーターサイズのSi₃N₄とチタン系化合物は主にアモルファスのチタンで包まれたナノ複合構造を形成していることが判った。

上記のように二次複合粒子を成形後、成形体を1200～1600°Cで窒素雰囲気下にて焼結する。焼結時の熱により、結晶粒同士が一体化し粒成長することが知られているので、このような加熱に伴う粒成長をできるだけ抑制するため、高い圧力をかけて焼結する方法や、低温、短時間で焼結する方法が有効である。そのため、焼結法としては、通電焼結が可能な放電プラズマ焼結またはマイクロ波焼結が有効である。

このような製造方法により、特徴的なナノ構造を有する本発明の新規な窒化ケイ素系複合焼結体が得られる。

25

8 炭素を含む窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法

窒化ケイ素粉末、焼結助剤粉末、金属チタン粉末並びにグラファイト及び／又はカーボン粉末を、一次粒子の平均粒径が30nm以下となるまで粉碎混合し、二次複合粒子を形成し、該二次複合粒子を成形して成形体とし、該成形体を12

0 0～1 6 0 0 °C、窒素雰囲気下で焼結する窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法が提供される。本発明の焼結体の材料特性を発現するには、その平均粒径が 1 0 0 nm以下、好ましくは 5 0 nm以下がよい。

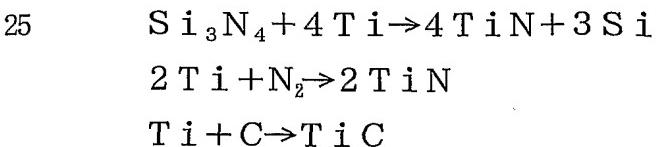
本発明の焼結体を製造する際には、原料粉末として、本発明の窒化ケイ素系複合粉末を製造することが好ましい。すなわち、窒化ケイ素、焼結助剤、金属チタン及びグラファイトあるいはカーボンの各粉末を、圧力 0. 0 5～1. 0 MPa の窒素雰囲気中において室温～2 5 0 °Cの温度にて 1 0～3 0 0 G の加速度で混合する。すると、上述のように各粉末は平均粒径 3 0 nm以下の一次粒子となり、その表面にアモルファス相を含む相を有する二次複合粒子となる。

本発明の製造方法で用いる原料粉末としては、いずれも市販のものでよい。Si₃N₄粉末の結晶型は、α型、β型のいずれでもよい。焼結助剤としては Y₂O₃、Al₂O₃等が用いられる。

金属チタン粉末の添加量は、特に制限はないが、5～6 0 重量%の範囲が好ましい。5 重量%未満の場合には反応するチタンの量が少な過ぎるために、窒化ケイ素を微細化することができない。また、添加量が 6 0 重量%を超えると、反応するチタンの量が多くなり、焼結体の色ムラ等が発生するために好ましくない。

グラファイト又はカーボン粉末を加える場合には 0. 5～2 0 重量%が好ましい。炭素量が 2 0 重量%を超えると、アブレッシブ摩耗が激しくなり、耐摩耗性が低下する。一方、炭素量が 0. 5 重量%未満であると、固体潤滑剤である炭素が不十分となり摩耗係数が増大する。

1 0～3 0 0 G の高加速度での混合により、金属チタンが主に下記化学式のメカノケミカル反応を起こして、窒化ケイ素、窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンを微細化してそれぞれ 3 0 nm以下の平均粒径を有する粒子となるものと考えられる。



この際に窒化チタンと炭化チタンは互いに固溶し、炭窒化チタンを形成することが多い。

また、加速度を10～300Gに限定する理由は、10G未満では均一な粉末の微細化が起こり難く、最終的な焼結体の結晶粒径が不均一になってしまうためである。一方、混合時の加速度が300Gを超えると、粉碎機におけるポットやボールが摩耗することにより不純物が混入されるようになるためである。混合手段としては、粉碎を伴うボールミルやアトライターを用いることが好ましい。

5 高加速度で混合する際の温度としては、室温～250°C、好ましくは50°C～200°Cである。この温度領域において上記メカノケミカル反応が促進され、短時間で目的とする30nm以下の平均一次粒径の粉体を基礎とした複合粉末を得ることができる。混合時間については、0.5時間未満では反応に伴う微細化が10 進行せず、50時間を超えると不純物が混入するため、0.5～50時間とすることが望ましい。なお、混合の際の加速度、温度、混合時間は、その作製したい粉末の条件により適宜制御することが望ましい。

また、上記のようなメカノケミカル反応を起こすためには窒素雰囲気が必要であり、その窒素雰囲気の圧力は0.05～1.0MPaの範囲が好ましく、0.15 0.8～0.15MPaの範囲がさらに好ましい。窒素雰囲気の圧力が0.05MPa未満では制御が困難であり、また、1.0MPaを超えると耐圧容器等の特殊な容器が必要となるので好ましくない。

以上のように粉碎混合することによって、混合中に金属チタンからチタン系化合物へのメカノケミカル反応が起こり、混合時間が増加するに伴ないSi₃N₄ 20 の結晶径は微細化することが判った。そして、最終的には粒子の表面を覆っているアモルファス相を含む相と共に平均粒径が0.3μm以上の二次複合粒子が形成される。

上記のように二次複合粒子を成形後、成形体を1200～1600°C、窒素雰囲気下にて焼結する。焼結時の熱により、結晶粒同士が一体化し粒成長することが知られているので、このような加熱に伴う粒成長をできるだけ抑制するため、高い圧力をかけて焼結する方法や、低温、短時間で焼結する方法が有効である。そのため、焼結法としては、通電焼結が可能な放電プラズマ焼結またはマイクロ波焼結が有効である。

このような製造方法により、前述のような特徴的なナノ構造を有する本発明の新規な窒化ケイ素系複合焼結体が得られる。

図面の簡単な説明

- 5 図1は、本発明の窒化ケイ素系複合焼結体のTEMによる観察像を模式的に示した図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を実施例及び比較例を用いてにより具体的に説明する。

10

実施例1

市販の平均粒径0.5 μmのSi₃N₄粉末に、焼結助剤として2.5 wt %のY₂O₃粉末と1 wt %のAl₂O₃粉末を加え、更に平均粒径10 μmの金属チタン粉末を4.0 wt %、平均粒径5 μmのBN粉末を1.0 wt %添加して、0.1 MPaの窒素雰囲気中において50 °Cの温度条件で、Si₃N₄製ボールを用いた遊星ボールミルにより加速度150 Gで16時間混合し、本発明の窒化ケイ素系複合粉末を得た。

得られた粉末をXRDにて定性分析したところ、Si₃N₄、TiN、TiB₂及びBNの各ピークを確認することができた。また、この複合粉末を透過電子顕微鏡で観察した結果、Si₃N₄、TiN、TiB₂及びBNの各粒子の平均粒径はいずれも20 nm以下であり、それらの粒子はアモルファスのTiとSiに覆われている構造であることが分かった。また、得られた複合粉末の平均粒径は0.5 μmであった。

この複合粉末をカーボンダイスに充填した後、放電プラズマ焼結機(PS)を用いて1300 °Cで焼結した。得られた焼結体について、研削、ラッピング処理した後、ボールオンディスク試験機で耐摩耗特性を評価した。その結果、得られた焼結体は摩擦係数0.2と低摩擦係数であり、比摩耗量が2.0 × 10⁻⁸ mm²/Nという高い耐摩耗性を示した。また、この焼結体を研磨した後、Arイオンエッチングで薄膜試験片を作製し、透過電子顕微鏡を用いてSi₃N₄、

TiN、BN及びTiB₂の粒径粒径を評価した結果、各々の粒子は50 nm以下と非常に微細であった。

比較例 1

- 5 比較のために、遊星ボールミルに代えて、原料粉末を超音波混合した以外は上記の実施例 1 と同様にして複合粉末を作製し、その複合粉末を用いて同様に焼結した。超音波混合は、従来混合方法として使用されており、当該セラミックスの粉末を粉碎する能力のない加速度レベルである。得られた比較例の焼結体中には数μmの大きさのTiN粒子やBN粒子が観察され、その摩擦係数も0.5程度
10 と高く、比磨耗量は $7.0 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{N}$ であった。

実施例 2-1～2-12

- 市販の平均粒径0.5 μmのSi₃N₄粉末に、実施例 1 と同じ焼結助剤を加え、更に平均粒径1.0 μmの金属チタン粉末と平均粒径5 μmのBN粉末をそれ
15 ぞれ下記表 1 に示す添加量で加えた。

その後、下記表 1 における各試料の原料粉末を、雰囲気、圧力、温度、加速度、混合時間の各混合条件について下記表 2 に示す条件をそれぞれ用いて、実施例 1 と同様に遊星ボールミルを用いて混合し、窒化ケイ素系複合粉末を得た。

- 次いで、得られた各複合粉末について、実施例 1 と同様にして、Si₃N₄、
20 TiN、BN及びTiB₂の各粒子の平均粒径を求めた。その結果を下記表 3 に示す。

比較例 2-1～2-4

- 下記表 1 及び 2 に*印で示した試料又は条件を用いた以外は、実施例 2 と同様にして窒化ケイ素系複合粉末を製造した。得られた各複合粉末について、実施例 2 と同様にして、Si₃N₄、TiN、BN及びTiB₂の各粒子の平均粒径を求めた。その結果を下記表 3 に実施例 2 と併せて示す。

表1

試料	Ti添加量 (wt %)	BN添加量 (wt %)
1*	—	20
2*	5	—
3	5	20
4	5	40
5	20	10
6	20	30
7	20	10
8	20	30
9	60	10
10	60	30

(注) 表中の*を付した試料は比較例2の試料である。

表2

条件	雰囲気	圧力 (MPa)	温度 (°C)	加速度 (G)	時間 (hr)
A	N ₂	0.1	50	150	25
B	N ₂	0.1	室温	300	5
C*	N ₂	0.1	50	5	50
D	N ₂	0.05	50	10	50
E	N ₂	0.1	200	300	0.5
F	N ₂	0.5	50	150	25
G*	Ar	0.1	50	150	25

(注) 表中の*を付した条件は比較例2の条件である。

表3

			粒子の平均粒径 nm			
実施例	試料	条件	Si ₃ N ₄	BN	TiN	TiB ₂
2-1	3	A	20	20	10	10
2-2	3	B	18	15	11	12
2-3	3	D	20	20	20	15
2-4	3	E	18	18	15	15
2-5	3	F	16	16	8	8
2-6	4	A	20	20	10	15
2-7	5	A	15	15	6	8
2-8	6	A	15	17	6	8
2-9	7	A	10	10	5	5
2-10	8	A	10	10	5	8
2-11	9	A	10	9	6	8
2-12	10	A	10	6	9	12
比較例	試料	条件	Si ₃ N ₄	BN	TiN	TiB ₂
2-1	1*	A	400	2000	-	-
2-2	2*	A	100	-	1000	-
2-3	3	C*	400	1000	600	300
2-4	3	G*	50	100	90	90

表3の結果から、金属チタン粉末とBN粉末の添加量、並びに雰囲気、圧力、温度、加速度、混合時間の各混合条件を、本発明の範囲内で適切に選択することによって、微細な粒子からなる複合粉末が得られることが分かる。また、遊星ボーラルミル以外の混合装置、アトライター等を用いた場合でも、10～300Gの加速度で混合すれば、ほぼ同様な結果を得ることができた。

実施例3

- 市販の平均粒径0.5μmのSi₃N₄粉末に、焼結助剤として2.5wt%のY₂O₃粉末と1wt%のAl₂O₃粉末を加え、更に平均粒径10μmの金属チタン粉末を40wt%、平均粒径5μmのグラファイト粉末を5wt%添加し

て、0.1 MPaの窒素雰囲気中において50°Cの温度条件で、Si₃N₄製ボールを用いた遊星ボールミルにより加速度150Gで16時間混合し、本発明の窒化ケイ素系複合粉末を得た。

得られた複合粉末をXRDにて定性分析したところ、Si₃N₄、TiN、TiC (TiCN) 及びCのブロードなピークを確認することができた。また、この複合粉末を透過電子顕微鏡で観察した結果、各構成粒子の平均粒径はいずれも30 nm以下であり、それらの粒子はアモルファスのチタンとケイ素さらには一部が炭素で覆われている構造であることが分かった。なお、得られた複合粉末の平均粒径は0.3 μmであった。

次にこの窒化ケイ素複合粉末を用いて焼結体を製造した。上述のようにして得られた複合粉末をカーボンダイスに充填した後、放電プラズマ焼結機を用いて昇温速度100°C/min、保持時間5分、1400°Cで焼結した。得られた焼結体について、研削、ラッピング処理した後、ボールオンディスク試験機で耐摩耗特性を評価した。その結果、得られた焼結体は摩擦係数0.12と低い摩擦係数であり、比摩耗量が $5 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$ という高い耐摩耗性を示した。また、この焼結体を研磨した後、Arイオンエッチングで薄膜試験片を作製し、透過電子顕微鏡を用いて評価した結果、粒子は50 nm以下と非常に微細な粒子が形成されていた。

20 比較例3

比較のために、遊星ボールミルに代えて、原料粉末を超音波混合した以外は上記の実施例1と同様にして複合粉末を作製し、その複合粉末を用いて同様に焼結した。超音波混合は、従来混合方法として使用されており、当該セラミックスの粉末を粉碎する能力のない加速度レベルである。得られた比較例1の焼結体中には数μmの大きさのTiCN粒子が観察され、その摩擦係数も0.5程度と高く、比摩耗量も、 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{N}$ の低耐摩耗性の材料が得られた。

実施例4-1～4-11

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の Si_3N_4 粉末に実施例3と同一の焼結助剤を加え、さらに $10\mu\text{m}$ の金属チタン粉末と平均粒径 $5\mu\text{m}$ のグラファイト粉末を下記表4に示す添加量で加え、下記表5に示す雰囲気、温度、加速度及び時間で実施例3と同様にして二次複合粒子である本発明の窒化ケイ素系複合粉末を得た。得られた複合粉末についてXRDにて定性分析をしたところ、 Si_3N_4 、チタン系化合物(TiN 、 TiC 、 TiCN)及びCの平均粒径は下記表6に示すとおりであった。

- 比較例4-1~4-5
- 実施例4において、下記表4に示す材料及び表5に示す条件を用いた以外は実施例4と同様にして複合粉末を得た。得られた複合粉末についてXRDにて定性分析をしたところ、 Si_3N_4 、チタン系化合物(TiN 、 TiC 、 TiCN)及びCの平均粒径は下記表6に示すとおりであった。

15

表4

試料	Ti添加量 (wt%)	C添加量 (wt%)
4-1*	—	10
4-2*	5	—
4-3	5	10
4-4	5	20
4-5	15	2
4-6	15	15
4-7	15	5
4-8	15	15
4-9	50	5
4-10	50	10

(注) 表中の*を付した試料は比較例4の試料である。

表5

条件	雰囲気	圧力 (MPa)	温度 (°C)	加速度 (G)	時間 (hr)
4-A	N ₂	0.1	50	75	15
4-B	N ₂	0.1	室温	150	3
4-C*	N ₂	0.1	50	2	20
4-D*	N ₂	0.05	50	5	20
4-E	N ₂	0.1	200	150	0.5
4-F	N ₂	0.5	50	50	15
4-G*	Ar	0.1	50	50	15

(注) 表中の*を付した条件は比較例4の条件である。

表6

実施例	試料	条件	Si_3N_4 粒径 (nm)	C粒径 (nm)	Ti系化合物粒径 (nm)
4-1	4-3	4-A	30	10	15
4-2	4-3	4-B	25	10	15
4-3	4-3	4-E	25	8	16
4-4	4-3	4-F	20	10	15
4-5	4-4	4-A	30	12	20
4-6	4-5	4-A	25	9	16
4-7	4-6	4-A	25	10	10
4-8	4-7	4-A	20	10	15
4-9	4-8	4-A	20	10	15
4-10	4-9	4-A	20	7	15
4-11	4-10	4-A	20	15	18
比較例	試料	条件	Si_3N_4 粒径 (nm)	C粒径 (nm)	Ti系化合物粒径 (nm)
4-1	4-1*	4-A	500	2000	-
4-2	4-2*	4-A	100	-	1000
4-3	4-3	4-C*	550	1000	1200
4-4	4-3	4-D*	50	20	40
4-5	4-3	4-G*	500	150	200

実施例5-1~5-3

- 5 Si_3N_4 粉末で市販の平均粒径0.5 μm のものに、焼結助剤として2.5 wt%の Y_2O_3 粉末と1 wt%の Al_2O_3 粉末を加え、更に平均粒径10 μm の金属チタン粉末を30 wt%、平均粒径5 μm のBN粉末を10 wt%添加して0.1 MPaの窒素雰囲気中において50 °Cの温度条件で、 Si_3N_4 製ボールを用いた遊星ボールミルにより加速度150 Gで16時間混合し、本発明の窒化ケイ素系複合粉末を得た。
- 10 得られた粉末をXRDにて定性分析したところ、 Si_3N_4 、 TiN 、 TiB_2 及びBNのピークを確認することができた。また、この複合粉末を透過電子顕微鏡で観察した結果、各粒子の平均粒径はいずれも20 nm以下であり、それらの

粒子はアモルファスのチタンとケイ素に覆われている構造であることが分かった。
○この得られた二次複合粒子である複合粉末の平均粒径は0.5 μmであった。

この複合粉末をカーボンダイスに充填した後、通電焼結が可能な放電プラズマ
焼結機を用いて昇温速度100°C/min、保持時間5分で下記表7に示す条件
5で焼結し、本発明の窒化ケイ素系複合焼結体を得た。また、測温はカーボンダイ
スにて行なった。

得られた焼結体は、研削、ラッピング処理した後、XRDで組成を評価した。
その他、ボールオンディスク試験機を用いて直径5mmのSi₃N₄ボールを用
い、0.1m/sの無潤滑条件(25°C、大気、湿度60%)で測定し、その摩
擦係数と比摩耗量を評価した。さらに、この焼結体を研磨した後、Arイオンエ
ッチングで薄膜試験片を作製し、透過電子顕微鏡を用いて各粒径を評価した。以
10上の結果を併せて下記表8に示す。

また、特に実施例5-2で得られた焼結体についてはJIS R1601に準
じて破壊強度を測定した結果、平均750MPaの強度を示した。さらに、JIS
15 R1607に従い破壊靱性(K_{IC})を測定した結果、6.5 MPa·m^{1/2}
を示した。

比較例5-1～5-2

比較例5として、実施例5と同様にして複合粉末を得た後、下記の表7に示す
20 5-A*及び5-E*の条件で実施例5と同様にしてこれを焼結した。次いで、
実施例5と同様の試験を行い、その結果を併せて下記表8に示す。

表7

	焼結温度(°C)
5-A*	1100
5-B	1200
5-C	1400
5-D	1600
5-E*	1700

*は比較例5の条件

表8

実施例	条件	摩擦係数	比磨耗量 ($\times 10^{-8}$ mm ² /N)	Si ₃ N ₄ 粒径 (nm)	TiN 粒径 (nm)	TiB ₂ 粒径 (nm)	BN 粒径 (nm)
5-1	5-B	0.3	3	30	18	16	5
5-2	5-C	0.2	0.6	40	40	30	5
5-3	5-D	0.25	5	80	90	50	10
比較例		摩擦係数	比磨耗量 ($\times 10^{-8}$ mm ² /N)	Si ₃ N ₄ 粒径 (nm)	TiN 粒径 (nm)	TiB ₂ 粒径 (nm)	BN 粒径 (nm)
5-1	5-A*	0.4	10	20	15	15	5
5-2	5-E*	0.6	7	200	250	100	30

5

実施例6-1～6-7

- 実施例5と同様にして、焼結助剤として2.5wt%のY₂O₃及び1wt%のAl₂O₃を加えた平均粒径0.5μmのSi₃N₄粉末に、平均粒径10μmの金属チタン粉末と平均粒径5μmのBN粉末を下記表9に示すように配合した。これを、Si₃N₄ボールを用い、窒素雰囲気0.1MPa、温度50°C、加速度150Gの条件で遊星ボールミルを用いて16時間混合し、本発明の窒化ケイ素系複合粉末を得た。
- 得られた複合粉末は実施例5と同様にして、通電焼結が可能な放電プラズマ焼結機で下記表9に示す条件で焼結し、本発明の窒化ケイ素系複合焼結体を得た。
- 得られた焼結体は実施例5と同様な手法で評価した。この結果を下記表10に示す。

比較例 6-1 ~ 6-3

比較例 6 として、下記表 9 に示した配合を用いた以外は実施例 6 と同様にして複合粉末を得た後、表 9 に示す条件で実施例 6 と同様にしてこれを焼結した。次いで、実施例 6 と同様の試験を行い、その結果を併せて下記表 10 に示す。

5

表 9

実施例	Si_3N_4 (wt %)	Ti (wt %)	BN (wt %)	焼結温度 (°C)
6-1	93	5	2	1450
6-2	70	10	20	1450
6-3	68	30	2	1400
6-4	60	30	10	1400
6-5	30	30	40	1400
6-6	30	50	20	1350
6-7	20	60	20	1300
比較例	Si_3N_4 (wt %)	Ti (wt %)	BN (wt %)	焼結温度 (°C)
6-1	98	0	2	1450
6-2	20	30	50	1400
6-3	10	70	20	1300

表10

実施例	摩擦 係数	比磨耗量 ($\times 10^{-8}$ mm^2/N)	Si_3N_4 粒径 (nm)	TiN 粒径 (nm)	TiB_2 粒径 (nm)	BN 粒径 (nm)
6-1	0.3	3	90	60	60	10
6-2	0.25	0.6	30	30	30	10
6-3	0.3	5	80	90	50	10
6-4	0.2	0.6	40	40	30	5
6-5	0.2	0.8	50	50	50	30
6-6	0.3	1	40	40	40	5
6-7	0.25	1	30	30	30	5
比較例	摩擦 係数	比磨耗量 ($\times 10^{-8}$ mm^2/N)	Si_3N_4 粒径 (nm)	TiN 粒径 (nm)	TiB_2 粒径 (nm)	BN 粒径 (nm)
6-1	0.6	10	300	—	—	300
6-2	0.4	15	50	80	80	120
6-3	0.45	20	30	150	100	5

実施例 7-1～7-3

- Si_3N_4 粉末で市販の平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の粉末に、焼結助剤として 2.5 wt % の Y_2O_3 粉末と 1 wt % の Al_2O_3 粉末を加え、更に平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の金属チタン粉末を 30 wt %、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のカーボン粉末を 5 wt % 添加した。これを 0.1 MPa の窒素雰囲気中において 50°C の温度条件で、 Si_3N_4 製ボールを用いた遊星ボールミルにより加速度 150G で 16 時間混合し、本発明の窒化ケイ素系複合粉末を得た。
- 得られた粉末を XRD にて定性分析を行ったところ、 Si_3N_4 、TiN、TiCN 及び C のピークを確認することができた。また、この複合粉末を透過電子顕微鏡で観察した結果、各粒子の平均粒径はいずれも 30 nm 以下であり、それらの粒子はアモルファス相を含む相に覆われている構造であることが分かった。この複合粉末の二次複合粒子の平均粒径は $0.5 \mu\text{m}$ であった。
- この複合粉末をカーボンダイスに充填した後、通電焼結が可能な放電プラズマ焼結機で昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保持時間 5 分で下記表 11 に示す条件で焼

結し、本発明の窒化ケイ素系複合焼結体を得た。また、測温はカーボンダイスを二色温度計にて測定した。

得られた焼結体は、研削、ラッピング処理した後、XRDで組成を評価した。その他、ボールオンディスク試験機で、直径5 mmのSi₃N₄ボールを用い、
5 0.2 m/s、摺動距離1 000 mの無潤滑条件(25°C、大気、湿度60%)
10 Nの条件で、耐摩耗特性を評価した。その摩擦係数と比摩耗量を評価した。また、この焼結体を研磨した後、Arイオンエッチングで薄膜試験片を作製し、透過電子顕微鏡を用いて平均粒径を評価した。以上の評価結果を併せて下記表1
2に示す。

10 特に、実施例7-3で製造した焼結体は、直径5 mmのSUJ2ボールを使用し、上記のSi₃N₄ボールを用いた場合と同様の試験を行った。その結果、摩擦係数は0.1を示した。また、比摩耗量は0.4 × 10⁻⁸ mm²/Nであった。
15 さらに、直径5 mmのSi₃N₄ボールで、20、40、80 Nの各条件においても、0.1~2.0 m/s、摺動距離1 000 mで試験を行なった。その結果、10 Nの場合と同様の摩擦係数及び比摩耗量の結果を得た。

比較例7-1~7-2

比較例7として、下記表1-1に示した条件を用いた以外は実施例7と同様にして焼結体を得た後、実施例7と同様の試験を行い、その結果を併せて下記表1-2に示す。

表1-1

	焼結温度(°C)
7-A*	1100
7-B	1200
7-C	1400
7-D	1600
7-E*	1700

*は比較例7の条件

表12

実施例	条件	摩擦係数	比磨耗量 ($\times 10^{-8}\text{mm}^2/\text{N}$)	粒径 (nm)
7-1	7-B	0.15	0.5	30
7-2	7-C	0.1	0.3	40
7-3	7-D	0.2	2	90
比較例	条件	摩擦係数	比磨耗量 ($\times 10^{-8}\text{mm}^2/\text{N}$)	粒径 (nm)
7-1	7-A*	0.6	6	20
7-2	7-E*	0.6	3	180

実施例8-1～8-7

- 実施例7と同様にして、焼結助剤として2.5wt%の Y_2O_3 及び1wt%の Al_2O_3 を加えた平均粒径0.5μmの Si_3N_4 粉末に、平均粒径10μmの金属チタンと、平均粒径5μmのカーボン粉末を表13に示すように配合し、 Si_3N_4 ボールを用い、窒素雰囲気0.1MPa、温度50°C、加速度150Gの条件で遊星ボールミルを用いて16時間混合し、窒化ケイ素系複合粉末を得た。
- 得られた複合粉末は実施例7と同様にして、通電焼結が可能な放電プラズマ焼結で下記表13の条件で焼結させ、本発明の窒化ケイ素系複合焼結体を得た。得られた焼結体は、実施例7と同様な手法で評価した。この結果を下記表14に示す。

15 比較例8

下記表13に示した配合を用いた以外は実施例8と同様にして、複合粉末を製造し、焼結し、得られた焼結体を実施例8と同様にして評価した。評価結果は併せて後掲の表14に示す。

表13

実施例	Si_3N_4 (wt %)	Ti (wt %)	C (wt %)	焼結温度 (°C)
8-1	93	5	2	1450
8-2	70	10	20	1450
8-3	69.5	30	0.5	1400
8-4	60	30	10	1400
8-5	50	30	20	1400
8-6	45	50	5	1350
8-7	35	60	5	1300
比較例	Si_3N_4 (wt %)	Ti (wt %)	C (wt %)	焼結温度 (°C)
8	98	0	2	1450

表14

実施例	摩擦係数	比磨耗量 ($\times 10^{-8}\text{mm}^2/\text{N}$)	粒径 (nm)
8-1	0.2	1.0	60
8-2	0.2	1.0	60
8-3	0.2	1.5	60
8-4	0.1	0.3	50
8-5	0.1	0.5	50
8-6	0.15	0.7	30
8-7	0.2	0.8	30
比較例	摩擦係数	比磨耗量 ($\times 10^{-8}\text{mm}^2/\text{N}$)	粒径 (nm)
8	0.6	3	500

5 産業上の利用可能性

本発明によれば、室温から中低温域（300°C以下）で優れた機械的強度を有し、低い摩擦係数を有し、耐摩耗性に優れた窒化ケイ素系複合焼結体及びその原料粉末を提供できる。本発明の焼結体は、各種機構部材や切削工具・摺動部材として有用なものである。原料粉末は Si_3N_4 を主成分とする微細なマトリック中に、金属の窒化物を主成分とする微細な分散粒子を分散させた構造である。そのため、容易に特性の優れた窒化ケイ素系複合焼結体を得ることができる。ま

た、本発明の製造方法においては、混合粉碎方法を工夫することにより、原料粉末として二次複合粒子である特定の窒化ケイ素系複合粉末を容易に製造することができる。さらにその複合粉末を用い、特定の条件で焼結することによって、焼結時の粒成長を抑制することができて、上記のように優れた特性をもつ窒化ケイ素系複合焼結体を得ることができる。

請求の範囲

1. 平均粒径が 20 nm 以下の、窒化ケイ素、窒化チタン、ホウ化チタン及び窒化ホウ素それぞれの一次粒子と、該一次粒子の表面を覆う少なくともアモルファス相を含む相とからなる二次複合粒子粉末であり、該二次複合粒子の平均粒径が 0.3 μm 以上である窒化ケイ素系複合粉末。
5
2. 平均粒径が 30 nm 以下の、窒化ケイ素、チタン系化合物並びにグラファイト及び／又はカーボンそれぞれの一次粒子と、該一次粒子の表面を覆う少なくともアモルファス相を含む相とからなる二次複合粒子粉末である、窒化ケイ素系複合粉末。
10
3. 上記アモルファス相を含む相はチタン及び／又はケイ素並びに一部炭素である請求の範囲 2 に記載の窒化ケイ素系複合粉末。
15
4. 上記チタン系化合物が、窒化チタン、炭窒化チタン及び炭化チタンの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求の範囲 2 又は 3 に記載の窒化ケイ素系複合粉末。
- 20 5. さらに焼結助剤粉末を含む請求の範囲 1～4 のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合粉末。
6. 請求の範囲 1～5 のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合粉末を焼結して得られた窒化ケイ素系複合焼結体。
25
7. 窒化ケイ素、チタン系化合物及び窒化ホウ素の組成からなり、平均粒径が 100 nm 以下であり、無潤滑中での摩擦係数が 0.3 以下である窒化ケイ素系複合焼結体。

8. 上記チタン系化合物が窒化チタン及びホウ化チタンである請求の範囲7に記載の窒化ケイ素系複合焼結体。
9. 上記ホウ化チタンが柱状又は板状であり、窒化ケイ素と窒化チタンの粒界及び窒化チタン粒内に分散し、上記窒化ホウ素は50 nm以下の大きさで、窒化ケイ素及びチタン系化合物の3重点並びに粒界に分散している請求の範囲8に記載の窒化ケイ素系複合焼結体。
5
10. 上記ホウ化チタンの一部は短軸径20 nm以下、アスペクト比3以上の柱状または板状である請求の範囲9に記載の窒化ケイ素系複合焼結体。
10
11. 窒化ケイ素、チタン系窒化物及び／又はチタン系炭化物、炭化ケイ素並びにグラファイト及び／又はカーボンの組成からなり、平均粒径が100 nm以下であり、無潤滑中での摩擦係数が0.2以下である窒化ケイ素系複合焼結体。
15
12. 上記平均粒径が50 nm以下である請求の範囲11に記載の窒化ケイ素系複合焼結体。
13. 上記チタン系窒化物及び炭化物が互いに固溶していることを特徴とする請求の範囲11又は12に記載の窒化ケイ素複合焼結体。
20
14. 比摩耗量が $1.0 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{N}$ 以下である請求の範囲11～13のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合焼結体。
15. 窒化ケイ素粉末、窒化ホウ素粉末及び金属チタン粉末を、窒素雰囲気中において、室温～250°Cの温度、10～300 Gの加速度で混合粉碎する窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。
25

16. 上記窒化ホウ素粉末の添加量が2～40重量%である請求の範囲15に記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。

17. 窒化ケイ素粉末、金属チタン粉末並びにグラファイト及び／又はカーボン粉末を、窒素雰囲気中において、室温～250°Cの温度、10～300Gの加速度で混合粉碎する窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。
5

18. 上記グラファイト及び／又はカーボン粉末の添加量が全体の重量の0.5～20重量%である請求の範囲17に記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法
10。

19. 上記窒素雰囲気圧力が0.05MPa～1.0MPaである請求の範囲15～18のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。

20. 上記金属チタン粉末の添加量が全体の5～60重量%である請求の範囲15～19のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。
15

21. 混合時間が0.5時間～50時間である請求の範囲15～20のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。
20

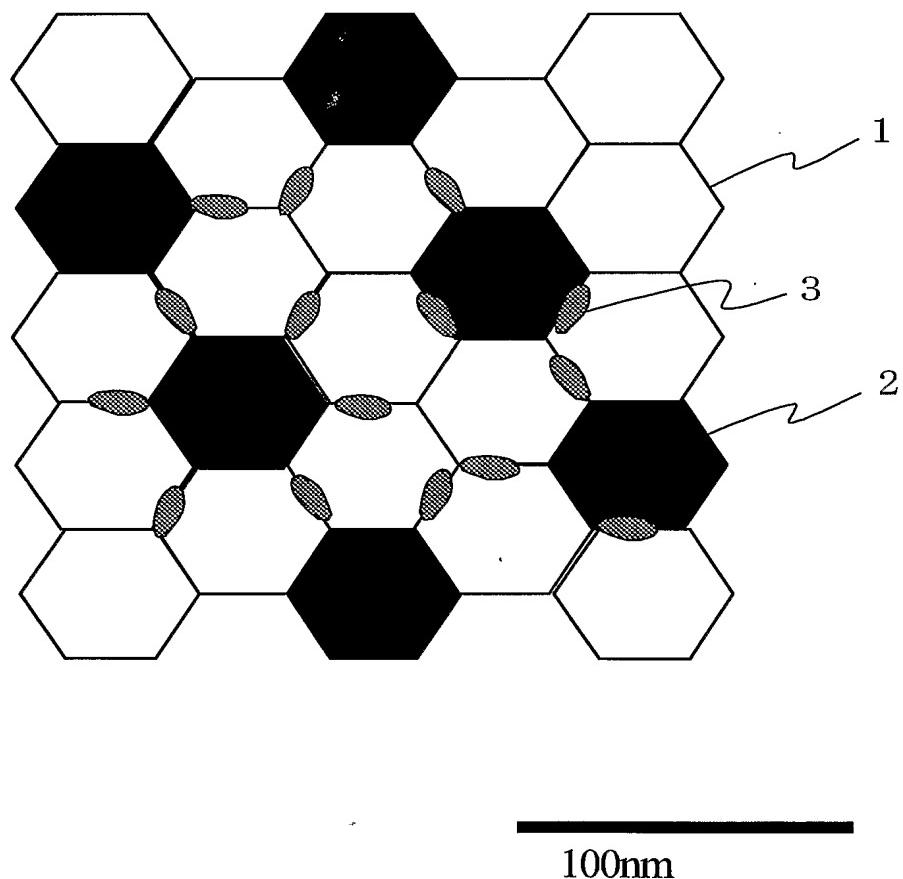
22. 遊星ボールミル又はアトライターを用いて混合粉碎する請求項の範囲15～21のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。

23. 上記粉末にさらに焼結助剤粉末を加え、これを窒素雰囲気中において、室温～250°Cの温度、10～300Gの加速度で混合粉碎する請求の範囲15～22のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。
25

24. 請求の範囲15～23のいずれかに記載の方法で製造した窒化ケイ素系複合粉末を成形体とし、該成形体を1200～1600°C、窒素雰囲気下で焼結する窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法。
- 5 25. 窒化ケイ素粉末、焼結助剤粉末、金属チタン粉末及び窒化ホウ素粉末を、一次粒子の平均粒径が20nm以下となるまで粉碎混合し、二次複合粒子を形成し、該二次複合粒子を成形して成形体とし、該成形体を1200～1600°C、窒素雰囲気下で焼結する窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法。
- 10 26. 上記金属チタン粉末の添加量が5～60重量%、上記窒化ホウ素粉末の添加量が2～40重量%である請求の範囲25に記載の窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法。
- 15 27. 窒化ケイ素粉末、焼結助剤粉末、金属チタン粉末並びにグラファイト及び／又はカーボン粉末を、一次粒子の平均粒径が30nm以下となるまで粉碎混合し、二次複合粒子を形成し、該二次複合粒子を成形して成形体とし、該成形体を1200～1600°C、窒素雰囲気下で焼結する窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法。
- 20 28. 上記金属チタン粉末の添加量が5～60重量%、上記グラファイト及び／又はカーボン粉末の添加量が0.5～20重量%である請求の範囲27に記載の窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法。
- 25 29. 上記粉碎混合は、圧力0.05～1.0MPaの窒素雰囲気中において、室温～250°Cの温度にて10～300Gの加速度の下で行う請求の範囲25～28のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法。
30. 上記焼結は、放電プラズマ焼結又はマイクロ波焼結で行う請求の範囲25～29のいずれかに記載の窒化ケイ素系複合焼結体の製造方法。

1/1

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/596, 35/628

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/584-35/596, 35/622-35/628

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-139876 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims 1, 2 (Family: none)	1-30
Y	JP 11-139874 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims (Family: none)	1-30
Y	JP 11-139882 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims (Family: none)	1-30

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 May, 2002 (02.05.02)	Date of mailing of the international search report 21 May, 2002 (21.05.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03864

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-133157 A (Idemitsu Materials Co., Ltd.), 23 May, 1995 (23.05.95), Claim 1; examples (Family: none)	1-30
Y	JP 11-139875 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claim 1; Par. No. [0012] (Family: none)	1-30
Y	JP 7-330421 A (Hitachi, Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims 1, 10 (Family: none)	1-30
Y	JP 6-183841 A (Isuzu Motors Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94), Claim 2; table 2 (Family: none)	1-30
Y	JP 11-43372 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Claims (Family: none)	2-4,11-14, 17,18,27,28
Y	JP 6-345540 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 December, 1994 (20.12.94), Claims (Family: none)	30
Y	JP 2000-34173 A (Asahi Optical Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Par. No. [0003] (Family: none)	30

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))
Int.Cl.⁷ C04B35/596, 35/628

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))
Int.Cl.⁷ C04B35/584~35/596, 35/622~35/628

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-139876 A(住友電気工業株式会社) 1999.05.25 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1-30
Y	JP 11-139874 A(住友電気工業株式会社) 1999.05.25 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-30
Y	JP 11-139882 A(住友電気工業株式会社) 1999.05.25 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-30
Y	JP 7-133157 A(出光マテリアル株式会社) 1995.05.23 請求項1, 実施例 (ファミリーなし)	1-30

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02.05.02	国際調査報告の発送日 21.05.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 三崎 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C(続き)	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-139875 A(株式会社いすゞセラミックス研究所)1999.05.25 請求項1,【0012】(ファミリーなし)	1-30
Y	JP 7-330421 A(株式会社日立製作所)1995.12.19 請求項1,10(ファミリーなし)	1-30
Y	JP 6-183841 A(いすゞ自動車株式会社)1994.07.05 請求項2,【表2】(ファミリーなし)	1-30
Y	JP 11-43372 A(住友電気工業株式会社)1999.02.16 特許請求の範囲(ファミリーなし)	2-4,11-14, 17,18,27,28
Y	JP 6-345540 A(三菱重工業株式会社)1994.12.20 特許請求の範囲(ファミリーなし)	30
Y	JP 2000-34173 A(旭光学工業株式会社)2000.02.02 【0003】(ファミリーなし)	30